

## Bibliographic Information

**Manufacture of ultramicro zinc oxide powder for dispersions.** Kawamura, Kyoko; Nishihara, Akira; Yoshizumi, Motohiko. (Mitsubishi Materials Corp., Japan). Jpn. Kokai Tokkyo Koho (1992), 3 pp. CODEN: JKXXAF JP 04164814 A2 19920610 Heisei. Patent written in Japanese. Application: JP 90-292426 19901030. CAN 117:153933 AN 1992:553933 CAPLUS (Copyright 2002 ACS)

## Patent Family Information

<u>Patent No.</u>	<u>Kind</u>	<u>Date</u>	<u>Application No.</u>	<u>Date</u>
JP 04164814	A2	19920610	JP 1990-292426	19901030

## Abstract

An aq. Zn salt soln. is dropwise added to an aq. alkali soln. at  $\geq 60^\circ$ , ZnO is allowed to ppt. at the final pH of  $\geq 9$  to give particles having av. size 0.02-0.05  $\mu\text{m}$ . The powder has high crystallinity, and does not contain colloidal ZnO.

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>C 01 G 9/02  
B 01 F 3/08  
C 01 G 9/02

識別記号

A  
A  
B

庁内整理番号

7202-4G  
7224-4G  
7202-4G

⑬ 公開 平成4年(1992)6月10日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全4頁)

⑭ 発明の名称 分散性に優れた超微粒子酸化亜鉛粉末の製造方法

⑮ 特 願 平2-292426

⑯ 出 願 平2(1990)10月30日

⑰ 発 明 者 川 村 京 子 埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱金属株式会社中央研究所内

⑰ 発 明 者 西 原 明 埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱金属株式会社中央研究所内

⑰ 発 明 者 吉 住 素 彦 埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱金属株式会社中央研究所内

⑰ 出 願 人 三菱マテリアル株式会社 東京都千代田区大手町1丁目6番1号

⑰ 代 理 人 弁理士 松井 政広 外1名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

分散性に優れた超微粒子酸化亜鉛粉末の製造方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) 60℃以上の温度下で、アルカリ水溶液に亜鉛塩の水溶液を滴下し、最終pH9以上で酸化亜鉛の沈澱を生成させて平均粒径0.02~0.05 $\mu$ mの超微粒子酸化亜鉛粉末を製造することを特徴とする方法。

(2) アルカリ水溶液に亜鉛塩の水溶液を滴下した後、30分以上反応温度を60℃以上に保持する第1請求項の製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は分散性に優れた超微粒子酸化亜鉛粉末の製造方法に関する。本発明に係る酸化亜鉛粉末を分散させた膜あるいは成形体及びペーストは、透明でかつ紫外線遮断効果を有するので、例えば、日焼け止め化粧料、自動車、家具、光学材料等の

紫外線遮断保護膜に利用できる。

〔従来技術と課題〕

紫外線遮断効果を有する材料は昔から良く知られており、有機系ではベンゾトリアゾール、ベンゾフェノン等があり、また無機系では酸化チタン、酸化亜鉛などがある。これらの中で有機系は皮膚刺激性やそれ自身の光分解等の問題があり、また無機系は粒子が大きく透明性を出すことができない。最近無機粉体の透明性を出すため超微粒子化が検討され、光の散乱を小さくして透明性を向上させた超微粒子酸化チタン、超微粒子酸化亜鉛が市販されている。しかし超微粒子化により透明性は向上したが、粉末の表面処理、分散方法等多くの問題がまだ残されており、また透明性も十分とは言えない。

更に従来の超微粒子酸化亜鉛粉末は、塩基性炭酸亜鉛、シュウ酸亜鉛、水酸化亜鉛等を生成させてこれを脱水乾燥後、焼成することにより製造しているため、凝集しやすく分散性に劣る。

〔課題解決の知見〕

亜鉛塩の水溶液は、アルカリ性下で加水分解して亜鉛のヒドロゾルが生成することが知られている。本発明者は、可視域での高い透明性と優れた紫外線遮断効果を有する超微粒子酸化亜鉛粉末の製造法につき鋭意検討し、強アルカリ性下で、かつ60℃以上の温度で反応させることにより焼成工程を経ることなく、分散性に優れた超微粒子酸化亜鉛粉末を製造できることを見出した。

〔課題の解決手段：発明の構成〕

本発明によれば、60℃以上の温度下で、アルカリ水溶液に亜鉛塩の水溶液を滴下し、最終pH9以上で酸化亜鉛の沈澱を生成させて平均粒径0.02～0.05 $\mu$ mの超微粒子酸化亜鉛粉末を製造することを特徴とする方法が提供される。

またその好適な態様として、アルカリ水溶液に亜鉛塩の水溶液を滴下した後に、30分以上反応温度を60℃以上に保持する方法が提供される。

本発明に使用される亜鉛塩の水溶液は、硫酸亜鉛、塩化亜鉛、硝酸亜鉛等を水に溶かして調製される。また、本発明に使用されるアルカリ溶液は、

ルが混合し、純度の高い超微粒子酸化亜鉛粉末を得ることはできない。

亜鉛塩の水溶液の滴下が終った後さらに30分以上反応温度を保持することが好ましい。

なお、亜鉛塩の水溶液にアルカリ水溶液を滴下すると生成する酸化亜鉛の粒子が0.05 $\mu$ mより大きくなる傾向があり、0.02～0.05 $\mu$ mの粒径を有する酸化亜鉛粉末を得るのが難しい。

ここで得られた酸化亜鉛は平均粒径0.02～0.05 $\mu$ mの超微粒子酸化亜鉛であり、水洗して塩類を除去した後、乾燥工程を経ることなく直接、水あるいは溶媒に分散させて塗料、ペーストなどの添加材として利用することができる。また、必要に応じて表面処理することにより、更に分散性を高めることもできる。この場合においても、乾燥工程を必要としないため液中での表面処理が容易に行える。なお、表面処理は従来公知の方法を適用することができる。

〔発明の効果〕

本発明による酸化亜鉛粉末の製造方法によれば、

水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム等の強アルカリを水に溶かして調製される。なお、アンモニア水溶液は、亜鉛のヒドロゾルを生成しやすいため、更に、上記強アルカリ剤を加えて液性を調整する必要がある。

前記亜鉛塩およびアルカリ原料はいずれも市販品をそのまま用いることができる。反応に用いるこれらの亜鉛塩およびアルカリの水溶液の濃度は0.01～10 $\text{mol/l}$ が好ましい。0.01 $\text{mol/l}$ 未満の濃度では生産効率が低下するため好ましくなく、また10 $\text{mol/l}$ を超えると反応効率が低下するので好ましくない。

また本発明において、結晶性の高い超微粒子酸化亜鉛粉末を得るためには、亜鉛の水溶液をアルカリ水溶液に滴下する際、最終pHを9以上に調整する。pH9未満の領域では亜鉛のヒドロゾルが混在するため本発明の目的とする良好な酸化亜鉛粉末が得られない。更に、本発明においては、反応液中の加水分解を促進するために反応温度を60℃以上に調整する。60℃未満では、亜鉛のヒドロゾ

焼成工程を経ることなく、分散性に優れた超微粒子酸化亜鉛粉末を得ることができ、この粉末を利用すれば、可視域での高い透明性と優れた紫外線遮断効果を有する塗膜を製造することができる。更に、本発明による超微粒子酸化亜鉛粉末は、日焼け止め化粧料、自動車、家具、光学材料等の紫外線遮断保護膜に利用することができる。また、この粉末の分散液を利用すると、塗料化、ペースト化を容易に行うことができる。

前述の如く、従来の製造方法によって得られる酸化亜鉛粉末は、塩基性炭酸亜鉛、シュウ酸亜鉛、水酸化亜鉛等を脱水乾燥して焼成するために凝集し易く、分散性に劣る。一方、本発明によって得られる超微粒子酸化亜鉛粉末は、焼成しなくても高い結晶性を有し分散性に優れる。

〔実施例〕

実施例1

100℃の水酸化ナトリウム水溶液(1 $\text{mol/l}$ ) 190ccに硫酸亜鉛水溶液(1 $\text{mol/l}$ )100ccを滴下した後、30分間温度を100℃に保持して超微粒子酸化亜鉛を

生成させた。このときの溶液のpHは9であった。反応後、水洗により塩類を除去し、濾別、風乾した。この粉末の比表面積をBET法により測定したところ、比表面積 $40 \text{ m}^2/\text{g}$ 、一次粒子径 $0.03 \mu\text{m}$ の分散性に優れた超微粒子酸化亜鉛粉末が得られた。この粉末は、第1図の透過型電子顕微鏡写真に示すように、粒子の凝集もなく分散性に優れている。また、これをX線回折法により測定したところ、第2図に示すように、亜鉛のヒドロゾルの生成もなく酸化亜鉛の高い結晶性を示した。

#### 実施例2

60℃の水酸化リチウム水溶液(1 $\text{m}/1$ )220ccに硫酸亜鉛水溶液(1 $\text{m}/1$ )100ccを滴下した後、30分間温度を60℃に保持して超微粒子酸化亜鉛を生成させた。このときの溶液のpHは12であった。反応後、水洗により塩類を除去し濾別、風乾した。この粉末の比表面積をBET法により測定したところ、比表面積 $25 \text{ m}^2/\text{g}$ 、一次粒子径 $0.04 \mu\text{m}$ の分散性に優れた超微粒子酸化亜鉛粉末が得られた。

#### 実施例3

(pH12)、水洗により塩類を除去し濾別、風乾した。この粉末の比表面積をBET法により測定したところ、比表面積 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 、一次粒子径 $0.1 \mu\text{m}$ であり、ここで得られた酸化亜鉛の粒子径は、実施例と比較して大きかった。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は実施例1で得られた超微粒子酸化亜鉛粉末の粒子構造を示す透過型電子顕微鏡写真、第2図は同じ試料のX線回折チャートである。

特許出願人 三菱金属株式会社  
代理人 井理士 松井政広(外1名)

80℃の水酸化カリウム水溶液(1 $\text{m}/1$ )220ccに塩化亜鉛水溶液(1 $\text{m}/1$ )100ccを滴下した後、30分間温度を80℃に保持して超微粒子酸化亜鉛を生成させ、水洗により塩類を除去し濾別、風乾した。この粉末の比表面積をBET法により測定したところ、比表面積 $20 \text{ m}^2/\text{g}$ 、一次粒子径 $0.05 \mu\text{m}$ の分散性に優れた超微粒子酸化亜鉛粉末が得られた。

#### (比較例)

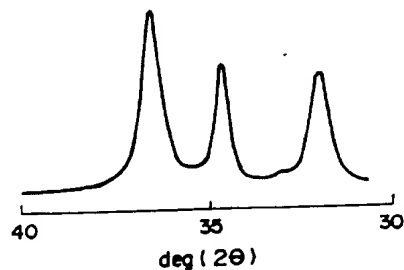
##### 比較例1

40℃の水酸化ナトリウム水溶液(1 $\text{m}/1$ )220ccに硫酸亜鉛水溶液(1 $\text{m}/1$ )100ccを滴下した後、30分間温度を40℃に保持して沈澱を生成させた。このときの溶液のpHは12であった。反応後水洗により塩類を除去し濾別、風乾した。この沈澱をX線回折法により測定したところ、酸化亜鉛とともに亜鉛のヒドロゾルの生成が見られた。

##### 比較例2

60℃の塩化亜鉛水溶液(1 $\text{m}/1$ )100ccに水酸化ナトリウム水溶液(1 $\text{m}/1$ )220ccを滴下した後、30分間温度を60℃に保持して酸化亜鉛を生成させ

図面の浄書  
第2図



平成3年3月12日

特許庁長官 植松 敏 殿

## 1. 事件の表示

平成2年特許願 第292426号

## 2. 発明の名称

分散性に優れた超微粒子酸化亜鉛粉末の製造方法

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名 称 (626) 三菱マテリアル株式会社  
(平成2年12月20日付で名称および住所一括変更済)

## 4. 代 理 人 (〒164)

住 所 東京都中野区本町1丁目31番4号  
シティーハイムコスモ1003号室  
電話 (03) 373-5571(代)  
氏 名 弁理士 7119 松 井 政 広5. 補正指令の日付 平成3年1月28日  
(発送日 平成3年2月12日)

6. 補正の対象 図面

7. 補正の内容 第2図を別紙のとおり補正する

方 式 査 査



3. 3. 12

第 1 図

